

M/38212-US

6

=> d all

L1 ANSWER 1 OF 1 HCAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS  
AN 1995:994627 HCAPLUS  
DN 124:32340  
TI Bleaching agents for recycled wastepaper fibers and their use for  
papermaking  
IN Rothmann, Harry  
PA L. Brueggemann KG, Germany  
SO Ger. Offen., 10 pp.  
CODEN: GWXXBX  
DT Patent  
LA German  
IC ICM D21C009-10  
CC 43-6 (Cellulose, Lignin, Paper, and Other Wood Products)  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>DE 19510278</u>	A1	19950928	DE 1995-19510278	19950321 <--
	DE 19510278	C2	19970313		

PRAI DE 1994-4409849 19940322

OS MARPAT 124:32340

AB A bleaching agent for recycled wastepaper fibers comprises a mixt. of components (a), (b), and optionally (c), wherein component (a) is a dithionite; component (b) is selected from a water-sol. metal salt of a hydroxyalkanesulfinic acid, a condensate of this metal salt with NH<sub>3</sub>, or a mixt. thereof; and component (c) is selected from formamidinesulfinic acid or a water-sol. metal salt thereof. Thus, flotation de-linked wastepaper

was taken from a double-screen press and dild. to 8% pulp consistency. The de-inked pulp had a wood content of <10% and contained .apprx.32% copying paper. It had a primary whiteness of 72.0 points and a pH of 8.0. This de-inked pulp was treated with various amts. of formamidinesulfinic acid, hydrosulfite, Na hydroxymethanesulfinate, or their mixts. The bleaching chems. were dissolved in dil. NaOH, whereby the wt. ratio of NaOH to bleaching chems. was 1:2.38. The pulp temp. during the bleaching was 90.degree., and the bleaching duration was 2 h. In each case there was a good increase in whiteness.

- ST bleaching agent recycled wastepaper pulp; dithionite bleaching agent recycled pulp; hydroxyalkanesulfinate bleaching agent recycled pulp; formamidinesulfinate bleaching agent recycled pulp; hydroxymethanesulfinate bleaching agent recycled pulp
- IT Bleaching  
Pulp, cellulose  
Recycling  
(bleaching agents for recycled wastepaper fiber pulps for papermaking)
- IT Paper  
(waste-, bleaching agents for recycled wastepaper fiber pulps for papermaking)
- IT 149-44-0, Sodium hydroxymethanesulfinate 149-44-0D, Sodium hydroxymethanesulfinate, condensation products with ammonia 1758-73-2, Formamidinesulfinic acid 4378-67-0, Sodium 1-hydroxyethanesulfinate 7664-41-7D, Ammonia, condensation products with sodium hydroxymethanesulfinate 14339-77-6 14844-07-6, Hydrosulfite 84434-17-3 157948-21-5 171968-93-7  
RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
(bleaching agents for recycled wastepaper fiber pulps for papermaking)



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 10 278 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 21 C 9/10**

②① Aktenzeichen: 195 10 278.9  
②② Anmeldetag: 21. 3. 95  
④③ Offenlegungstag: 28. 9. 95

DE 195 10 278 A 1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①  
22.03.94 DE 44 09 849.9

⑦① Anmelder:  
L. Brüggemann KG, 74076 Heilbronn, DE

⑦④ Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Rothmann, Harry, Dr., 74915 Waibstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bleichmittel zur Bleiche von Sekundärfaserstoffen für die Papierherstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft reduktive Bleichmittel, insbesondere für Sekundärfaserstoffe aus Altpapier. Die Bleichmittel umfassen ein Gemisch aus den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), wobei  
Komponente (a) ein Dithionit ist;  
Komponente (b) ausgewählt ist unter einem wasserlöslichen Metallsalz einer Hydroxyalkansulfinsäure, einem Kondensationsprodukt dieses Metallsalzes mit Ammoniak, oder einem Gemisch davon; und  
Komponente (c) ausgewählt ist Formamidinsulfinsäure oder einem wasserlöslichen Metallsalz davon.  
Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zum Bleichen von Altpapier unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bleichmittel.

DE 195 10 278 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 039/643

10/30

## Beschreibung

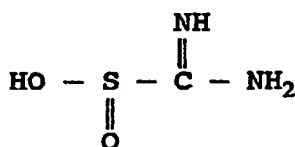
Die Erfindung betrifft eine reduktive Bleichmittelzusammensetzung und deren Verwendung in einem Verfahren zum Aufhellen von Sekundärfaserstoffen aus Altpapier.

Die Papierindustrie gehört zu den Industriezweigen, die bereits lange vor der immer lauter werdenden Umweltdiskussion über ein funktionierendes Recyclingkonzept verfügt hat. Auf Sekundärfasern hat hauptsächlich die Verpackungsindustrie zurückgegriffen. Altpapier wurde vorwiegend zu Wellenstoff und Liner verarbeitet. Ausschlaggebend für die Wiederverwendung von Altpapier waren dabei rein wirtschaftliche Aspekte. Angesichts einer ganzen Reihe von Faktoren, wie z. B. Probleme bei der Abfallentsorgung, überfüllte Mülldeponien und zunehmendes Umweltbewußtsein in der Bevölkerung, erfreuen sich Recyclingpapiere wachsender Beliebtheit. Günstige Altpapierpreise und ein deutlich niedrigerer Energiebedarf zur Herstellung von Sekundärfaserstoff im Vergleich zu Niederdruckholzschliff, TMP-Stoff (thermomechanischer Holzstoff) und Zellstoff ließen den Anteil an Sekundärfaserstoff zur Produktion von Zeitungsdruck-, Druck- und Schreibpapieren sowie von Hygienepapieren ständig anwachsen. Auch bis weit ins nächste Jahrtausend hinein wird ein steigender Anteil von Sekundärfaserstoff zur Produktion von Papier prognostiziert.

Grundvoraussetzung für die Produktion von grafischen Papieren aus Altpapier ist die Verfügbarkeit von Sekundärfaserstoff mit ausreichendem Weißgrad. Die Aufhellung von Sekundärfaserstoff gelingt mit den üblichen Techniken des Flotations-Deinkings und des Wasch-Deinkings in Kombination mit den verschiedenen Bleichverfahren durch den Zusatz von Bleichchemikalien.

Bei den Bleichchemikalien unterscheidet man zwischen oxidativen und reduktiven Bleichmitteln. Zu den oxidativen Bleichmitteln zählen Chlor, Chlordioxid und Alkalihypochloride sowie Wasserstoffperoxid. Chlor und seine Derivate verlieren immer mehr an Bedeutung, da ihre Verwendung zur Bildung von umweltbelastenden chlororganischen Verbindungen führt. Deshalb wird heute fast ausschließlich als umweltfreundliche Alternative Wasserstoffperoxid eingesetzt. Wasserstoffperoxid benötigt im Vergleich zu den reduktiven Bleichmitteln deutlich längere Reaktionszeiten. Ferner muß es mit Alkalien und Komplexbildnern stabilisiert werden. Höhere  $H_2O_2$ -Mengen können zur Faserschädigung führen und sind außerdem aus Kostengründen nicht vertretbar. Ferner sind Massfarben und entwickelter NCR-Farbstoffoxidativ mit  $H_2O_2$  nicht bleichbar. In der Regel wird Wasserstoffperoxid während der Flotation zugegeben, um die Alkalivergilbung zu kompensieren, die durch die für die Faserquelle benötigte Natronlauge verursacht wird. Auf diese Weise findet bereits während des Flotationsdeinkings eine gewisse oxidative Bleiche statt.

Zu den heute gebräuchlichen reduktiven Bleichmitteln zählen Natriumdithionit ( $Na_2S_2O_4$ ) und Formamidinsulfinsäure (FAS; Thioharnstoffdioxid;  $CH_4N_2O_2S$ ), darstellbar durch die Formel



Natriumdithionit, das handelsüblich auch Hydrosulfit genannt wird, ist mengenmäßig das am meisten verwendete reduktive Bleichmittel. Grund dafür ist sein günstiges Preis-Leistungsverhältnis, seine einfache Handhabung, seine Umweltverträglichkeit und seine hervorragende Bleichwirkung gerade bei holzhaltigen Papierstoffen.

Die GB-PS 1 404 315 offenbart neben FAS die Verwendung weiterer reduktiver Bleichmittel für Lignozellulose. Hierbei handelt es sich um Verbindungen der Formel (I)



worin  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und jeweils ausgewählt sind unter einem Wasserstoffatom und einer Alkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen. M steht für ein Metallatom, wie Na, K oder Zn, und n entspricht der Wertigkeit von M. Als weitere geeignete Bleichmittel werden darin auch die Ammoniak-Kondensationsprodukte dieser Verbindungen offenbart. Eine kombinierte Verwendung von FAS und einer Verbindung der Formel (I) wird nicht vorgeschlagen. Für die Brauchbarkeit von Verbindungen der Formel (I) zum Bleichen von Altpapier, insbesondere massegefärbtem Papier und Durchschreibepapier, gibt es in der GB-PS 1 404 315 ebenfalls keinen Hinweis.

FAS wird zur Bleiche von massegefärbten Altpapieren und Durchschreibepapieren eingesetzt. Es eignet sich auch zur Bleiche von holzarmen und holzfreien Altpapiersorten. Die DE-OS 15 46 252 beschreibt ein Verfahren zum Bleichen von Holzpulpe mit niedrigem Zellulosegehalt. Hierzu wird als Bleichmittel FAS vorgeschlagen. Weiterhin wird vorgeschlagen, FAS gegebenenfalls in Kombination mit Natriumdisulfit ( $Na_2S_2O_5$ ) und einem Polyphosphat einzusetzen.

Aus der US-PS 3 481 828 ist ein Verfahren zum Bleichen von Holzpulpe bekannt, wobei als Bleichmittel eine Kombination aus 0,2–1% FAS und 1–5%  $ZnSO_4$  vorgeschlagen wird.

Die EP-A-0 247 387 betrifft ein Verfahren zum Bleichen von in der Masse gefärbtem Papier und selbstdurchschreibendem Papier. Als Bleichmittel werden 0,05–2,5 Gew.-% FAS verwendet. Bei einem Vergleich mit Dithionit wird festgestellt, daß letztgenannte Verbindung aufgrund seiner Abbauprodukte häufig sogar zu einem Weißgrad-Verlust beitragen kann.

Aus der DE-PS 33 09 956 ist ein Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen, wie z. B. Altpapier, bekannt. FAS wird hierbei in einer Konzentration von 0,05–3 Gew.-% eingesetzt. Den Bleichschritt mit FAS kann ein weiterer Bleichschritt mit Peroxid, Dithionit oder FAS nachgeschaltet oder ein Bleichschritt mit Peroxid oder Dithionit vorgeschaltet sein. Die gleichzeitige Verwendung einer Kombination von FAS und anderer Bleichmittel ist nicht offenbart.

Bei der Bleiche von holzhaltigen DF Altpapiersorten bietet FAS gegenüber Hydrosulfit erfahrungsgemäß keine Vorteile hinsichtlich seiner Bleichwirkung. Es ist jedoch deutlich teurer. Während der Zersetzung des FAS wird Harnstoff frei. Dies führt zu einer Stickstoffanreicherung im Prozeßwasser. In Abhängigkeit von den kommunalen Verordnungen entstehen durch die erhöhte Stickstoff-Fracht im Abwasser zusätzliche Abwasserkosten. In gravierenden Fällen kann die zu hohe Stickstoff-Fracht im Abwasser sogar zum Entzug der Produktionserlaubnis führen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein reduktives Bleichmittel für die Bleiche von Sekundärfaserstoffen aus Altpapier, insbesondere massegefärbten Papieren und Durchschreibepapieren und holzarmen bzw. holzfreien Altpapieren, zur Verfügung zu stellen, dessen Bleichwirkung mit der von Formamidinsulfinsäure vergleichbar ist, dessen Stickstoffgehalt gegenüber FAS jedoch deutlich verringert ist. Außerdem soll ein Bleichmittel bereitgestellt werden, das stark holzhaltiges Altpapier besser bleicht als Hydrosulfit oder FAS.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines reduktiven Bleichmittels, umfassend als Reduktionsmittel ein synergistisch wirkendes Gemisch aus den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), wobei

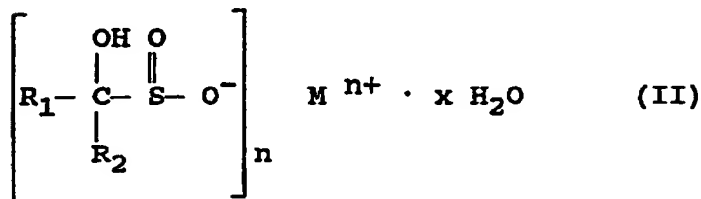
Komponente (a) ein Dithionitsalz, insbesondere Natrium- oder Zinkdithionit, umfaßt;

Komponente (b) mindestens ein wasserlösliches Metallsalz einer Hydroxyalkansulfinsäure und/oder ein Kondensationsprodukt dieses Metallsalzes mit Ammoniak, oder ein Gemisch davon umfaßt; und

Komponente (c) Formamidinsulfinsäure (FAS) und/oder ein wasserlösliches Metallsalz, insbesondere ein Na-, K-, oder Zn-Salz davon, umfaßt.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß die Bleichwirkung von Dithionit (Hydrosulfit) und/oder FAS durch die Zugabe von wasserlöslichen Metallsalzen von Hydroxyalkansulfinsäuren, vorzugsweise von Hydroxyalkansulfinsäuren oder von Ammoniakkondensationsprodukten von Hydroxyalkansulfinsäuren, gesteigert werden kann. Dieser Umstand ist umso erstaunlicher, als die Bleichwirkung von Hydroxyalkansulfinsäuren, wie z. B. von Natriumhydroxymethansulfonat, Alkalihydroxyethansulfonat, Alkalibenzaldehydsulfoxylat (Alkali-1-hydroxy-1-phenyl-methansulfonat) und den Ammoniak-Kondensationsprodukten des Natriumhydroxymethansulfonates, unter den üblichen Bleichbedingungen deutlich schlechter sind als die Bleichwirkung von Hydrosulfit oder FAS.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Bleichmittel der eingangs bezeichneten Art, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das wasserlösliche Metallsalz der hydroxylierten Sulfinsäure ein Sulfonat der Formel (II)



ist, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, i- und n-Propyl und i-, n- und t-Butyl, oder einen Phenylrest stehen;

x für eine Zahl von 0 bis 6 steht,

n für 1 oder 2 steht; und

M für ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom steht.

Vorzugsweise steht einer der Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für Methyl oder Phenyl und der andere Rest für ein Wasserstoffatom oder beide Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> stehen für ein Wasserstoffatom. M steht vorteilhafterweise für ein Alkalimetallatom, vorzugsweise für Natrium oder Kalium.

Solche Bleichmittel sind insbesondere bevorzugt, deren Hydroxyalkansulfinsäuresalz-Komponente ausgewählt ist unter: Natriumhydroxymethansulfonat, Natriumhydroxyethansulfonat, Kaliumhydroxymethansulfonat, Kaliumhydroxyethansulfonat, Natrium-1-hydroxy-1-phenyl-methansulfonat, Kalium-1-hydroxy-1-phenylmethansulfonat oder dem Ammoniak-Kondensationsprodukt von Natriumhydroxymethansulfonat; oder Gemischen davon.

In obiger Formel (II) steht x vorzugsweise für 2 wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für ein Wasserstoffatom stehen; ansonsten nimmt x vorzugsweise den Wert 0 ein.

In den oben genannten erfindungsgemäßen Bleichmitteln ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform jede der drei Reduktionsmittelkomponenten (a), (b) und (c) in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 90% enthalten. Bei diesen erfindungsgemäßen Mitteln ist ein besonders vorteilhafter synergistischer Bleicheffekt zu beobachten. Beispielsweise sind die Komponenten (a), (b) und (c) in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 bis 4 : 1 : 1 bis 4, wie z. B. von etwa 1 : 1 : 1, 2, 3 oder 4, enthalten. Das Gewichtsverhältnis kann aber auch z. B. 2, 3 oder 4 : 1 : 1 betragen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Mittel lediglich die

obigen Komponenten (a) und (b), wobei jede der Komponenten in einem Anteil von 2 bis 98% enthalten sein kann. Vorzugsweise liegt der Gewichtsanteil der Komponente (a) im Bereich von 98 bis 50 Gew.-% und der Komponente (b) im Bereich von 2 bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis dieser Komponenten (a) und (b) im Bereich von etwa 1 : 1 bis 3 : 1, insbesondere etwa 1 : 1 bis 2 : 1, wie z. B. 1 : 1, 1,5 : 1 oder 2 : 1. Auch bei dieser Komponenten-Kombination ist ein überraschend synergistischer Effekt zu beobachten.

Die Wahl eines geeigneten Gewichtsverhältnisses obiger Reduktionsmittelkomponenten ist abhängig von der jeweiligen Qualität des zu bleichenden Altpapiers. Diese wird beispielsweise beeinflusst vom Ligningehalt oder dem Anteil an massegefärbten Papieren in dem zu behandelnden Altpapier. Ausgehend von der Lehre der vorliegenden Erfindung bereitet es dem Fachmann jedoch keinerlei Schwierigkeiten, das erfindungsgemäße Reduktionsmittelgemisch auf die jeweils zu bearbeitende Altpapierqualität optimal einzustellen.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von Reduktionsmitteln können die Bleichmittelkosten bei gleicher Bleichwirkung und gleicher Dosierung bei der Aufhellung von massegefärbten Papieren und Durchschreibepapieren und holzarmen bzw. holzfreien Papieren gesenkt werden, da Hydrosulfit und die kommerziell erhältlichen Hydroxyalkansulfinate preislich deutlich günstiger sind als FAS. Ferner helfen Hydrosulfit und die Hydroxyalkansulfinate die Stickstoffbelastung des Prozeßwassers zu minimieren.

Der im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwendete Sammelbegriff Altpapier schließt massegefärbte Papiere, Durchschreibepapiere, Zeitungen, Zeitschriften und Computerpapiere etc. ein. Die erfindungsgemäßen Bleichmittelformulierungen eignen sich sowohl für die Bleiche von stark holzhaltigen Altpapiersorten sowie für die Bleiche von holzarmen bis holzfreien Altpapiersorten.

Das erfindungsgemäße Bleichmittelgemisch wird vorteilhafterweise mit einem Entstaubungsmittel behandelt. Dieses Entstaubungsmittel setzt sich aus einem biologisch abbaubarem Esteröl und einem biologisch abbaubaren quaternären Amin zusammen. Als biologisch abbaubare quaternäre Amine verwendet man bevorzugt Imidazoliumderivate, vorzugsweise das 1-Methyl-2-norstearyl-3-stearinsäure-amidoethyl-methosulfat.

Als biologisch abbaubares Esteröl verwendet man vorzugsweise Rübölumesterungsprodukte. Das Entstaubungsmittel dient nicht nur zur Entstaubung des Pulvergemisches. Es verbessert zusätzlich sein Fließverhalten und es wirkt stabilisierend. Bekanntlich sind Dithionite hygroskopische Substanzen und zersetzen sich in Gegenwart von Feuchtigkeit. Durch die Beölung wird der Effekt der Hygroskopie unterdrückt. Die zugesetzte Menge an Entstaubungsmitteln liegt in einem Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bleichmittels.

Das erfindungsgemäße Bleichmittel kann als Pulvermischung der Reduktionsmittelkomponenten oder als Kombination der Komponenten in unabhängig voneinander dosierbaren Form vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Bleichen von Sekundärfaserstoffen unter Verwendung oben genannter Bleichmittel. Das erfindungsgemäße Bleichmittelgemisch wird dabei unter Anwendung üblicher Techniken zur reduktiven Bleiche eingesetzt. Die Dosiermenge beträgt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Faserstoffes (atro = auf Trockenbasis).

Die Bleiche erfolgt in einem Temperaturbereich von 20 bis 100°C, bevorzugt bei 40 bis 70°C. Bei der Dispergerbleiche können kurzfristig auch höhere Temperaturen auftreten, welche den Bleicheffekt deutlich beschleunigen. Der pH-Wert der Pulpe vor der Bleichmittelzugabe bewegt sich zwischen 7,5 und 11,0, bevorzugt zwischen 8,0 und 10,0. Nach der Bleiche liegt der pH-Wert zwischen 6,0 und 8,0, bevorzugt zwischen 6,5 und 7,5. Die Stoffdichte kann zwischen 2 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pulpe, betragen.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der Erfindung. Die angegebenen Weißgrade werden bestimmt nach ISO-Brightness R457. Das Hydroxymethansulfonat wird als Dihydrat eingesetzt. Die anderen Hydroxyalkansulfinate werden in wasserfreier Form verwendet.

#### Beispiel 1

Flotationsdeinktes Altpapier wird von der Doppelsiebpresse entnommen und auf 8 Prozent Stoffdichte verdünnt. Der Deinktstoff mit einem Holzgehalt unter 10% und einem Anteil von ca. 32% Durchschreibepapier besitzt eine Grundweiße von 72,0 Punkten, der pH-Wert lag bei 8,0. Dieser Deinktstoff wird mit unterschiedlichen Mengen Formamidinsulfinsäure, Hydrosulfit, Natriumhydroxymethansulfonat und Mischungen aus diesen drei Bleichreagenzien behandelt. Die Bleichchemikalien werden in stark verdünnter Natronlauge gelöst, wobei das Gewichtsverhältnis von NaOH zu Bleichchemikalie 1 : 2,38 betrug.

Die Temperatur während des Bleichversuches beträgt 90°C im Stoff, die Bleichdauer ist zwei Stunden.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind der Tabelle 1 und Fig. 1 zu entnehmen.

TABELLE 1

% BLEICHMITTEL atro	pH-Wert nach Bleichmittelzugabe	pH-Wert imStoff nach der Bleiche	R457 Ausgangsstoff	R457 des gebleichten Stoffes	Gewinn in Punkten
<b>FAS</b>					
0,15%	8,7	7,5	72,0	78,4	6,4
0,25%	8,7	7,5	72,0	80,0	8,0
0,35%	8,7	7,5	72,0	82,1	10,1
0,50%	8,7	7,5	72,0	82,0	10,0
<b>Hydro</b>					
0,15%	8,7	7,3	72,0	73,5	1,5
0,25%	8,7	7,3	72,0	75,2	3,5
0,35%	8,7	7,2	72,0	77,4	5,4
0,60%	8,7	7,2	72,0	79,1	7,1
0,80%	8,8	7,1	72,0	79,8	7,8
1,00%	8,8	7,1	72,0	80,3	8,3
<b>Na-Hydroxymethansulfonat</b>					
0,15%	8,8	7,6	72,0	72,8	0,8
0,25%	8,8	7,6	72,0	73,3	1,3
0,35%	8,8	7,6	72,0	73,7	1,7
0,50%	8,8	7,6	72,0	74,0	2,0
<b>FAS:Hydro:Na-HES= 2:1:1</b>					
0,15%	8,4	7,5	72,0	78,3	6,3
0,25%	8,4	7,6	72,0	81,6	9,6
0,35%	8,4	7,7	72,0	82,8	10,8
0,50%	8,4	7,7	72,0	83,0	11,0
<b>FAS:Hydro:Na-HMS=1:1:1</b>					
0,15%	8,5	7,7	72,0	77,3	5,3
0,25%	8,5	7,7	72,0	80,1	8,1
0,35%	8,5	7,7	72,0	80,8	8,8
<b>FAS:Hydro=2:1</b>					
0,15%	8,7	7,4	72,0	76,0	4,0
0,25%	8,7	7,4	72,0	78,4	6,4
0,35%	8,7	7,4	72,0	79,6	7,6
0,50%	8,7	7,4	72,0	80,4	8,4

## Beispiel 2

In der Masse gefärbtes Papier mit einem Holzgehalt von ca. 5% wird flotationsdeinkt und von der Doppelsiebpresse entnommen. Der Deinktstoff mit einem Ausgangs-pH-Wert von 7,9 wird auf eine Stoffdichte von 4% verdünnt und eine Stunde mit den in Tabelle 2 beschriebenen Bleichmittelformulierungen behandelt. Die Temperatur im Stoff betrug während der Bleiche 65°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bleichmittel [% atro]	pH-Wert am Ende der Bleiche	Weißgrad- gewinn
0,36 % Formamidinsulfinsäure (FAS)	7,7	4,8
0,24 % FAS 0,06 % Na-Benzaldehydsulfoxylat 0,06 % Hydrosulfit	7,7	4,8
0,24 % FAS 0,06 % Na-Hydroxyethansulfinat 0,06 % Hydrosulfit	7,7	5,5
0,24 % FAS 0,06 % Ammoniakcondensationsprodukt von Na-Hydroxymethansulfinat 0,06 % Hydrosulfit	7,7	5,1
0,24 % FAS 0,12 % Hydrosulfit	7,4	4,0
0,24 % FAS 0,06 % Na-Hydroxymethansulfinat 0,06 % Hydrosulfit	7,4	5,4

Jeder Ansatz enthält 0,12 Gew.-% NaOH

## Beispiel 3

Altpapier mit einem Holzgehalt von weniger als 10% wird in einer Flotationsdeinkinganlage mit einer Produktionskapazität von 220 Tagestonnen Papierstoff (atro) nach den üblichen Techniken deinkt. Die Bleichmitteldosierung erfolgt direkt nach der Doppelsiebpresse kurz vor dem Disperger. Der Papierstoff besitzt nach der Doppelsiebpresse eine Stoffdichte von 25%, der pH-Wert liegt bei 7. Im Disperger werden kurzfristig Temperaturen von 90°C erreicht. Der Papierstoff wandert danach durch das Bleichrohr. Die Verweilzeit im Bleichrohr beträgt ca. 25 Minuten. Unmittelbar nach dem Disperger und am Variocleaner, der an das Bleichrohr angeschlossen ist, können Stoffproben genommen werden.

Während eines mehrtägigen Betriebsversuches wurde die Bleichwirkung von FAS mit einer Mischung von FAS : Hydrosulfit : Natriumhydroxymethansulfinat = 4 : 1 : 1 untersucht.

Die Bleichmittelmenge betrug jeweils 0,33% atro. Der Verhältnis von Bleichmittel zu NaOH war auf 1 : 0,5 Gewichtsteile eingestellt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 beschrieben.



Tabelle 3

BLEICHMITTEL	ISO Brightness R457 vor Disperger	ISO Brightness R457 nach Disperger	Weißgradgewinn nach Dispergerbleiche	Weißgrad am Variocleaner	Gesamtweißgradgewinn am Variocleaner
FAS 0,33% atro	61,0	64,6	3,6	72,2	11,2
FAS:Hydrosulfit: :Na-HMS = 4:1:1 0,33% atro	60,8	66,2	5,4	74,1	13,3

Die angegebenen Weißgrade sind Durchschnittswerte  
Die Weißgradbestimmung (ISO Brightness R457) erfolgt mit Elrepho 2000

## Beispiel 4

Altpapier bestehend aus 50% Zeitungen und 50% Zeitschriften mit einem Holzgehalt von mehr als 60% wird in einer Flotationsdeinkinganlage mit einer Kapazität von 110 Tagestonnen Sekundärfaserstoff deinkt. Der Papierstoff nach der Doppelsiebpresse wird mit Kreislaufwasser auf 4,5% Stoffdichte verdünnt und anschließend reduktiv gebleicht. Ungebleichter Deinktstoff mit einer Stoffdichte von 4,5% wird mit jeweils 0,4% atro Bleichmittel reduktiv gebleicht. Die Temperatur beträgt 70°C, der pH-Wert der Stoffsuspension vor der Bleichmittelzugabe liegt bei 7,8. Die Bleichzeit beträgt eine Stunde. Das Bleichmittel wird in stark verdünnter Natronlauge gelöst. Das Verhältnis vom Bleichmittel zu NaOH beträgt 1 : 0,4 Gewichtsteile. Als Bleichmittel werden Hydrosulfit, FAS, Na-Hydroxymethansulfonat und K-Hydroxyethansulfonat bzw. deren Mischungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Bleichmittel	Ausgangsweiße ISO Brightness R457	Endweiße ISO Brightness R457	Weißgrad- gewinn
Hydrosulfit 0,4 %	59,8	65,5	5,7
FAS:Hydro = 1:1 0,4 %	59,8	63,3	3,5
FAS 0,4 %	59,8	64,2	4,4
Na-HMS 0,4 %	59,8	60,9	1,1
K-HES 0,4 %	59,8	61,2	2,3
Hydro:FAS:NaHMS = 3:1:1 0,8 %	59,8	66,7	6,9
Hydro:FAS:KHES = 3:1:1 0,8 %	59,8	67,1	7,3

Beispiel 5

Deinktstoff aus einer Flotationsdeinkinganlage mit einem Holzgehalt unter 10% wird bei einer Stoffdichte von 8% bei 90°C während zwei Stunden mit verschiedenen Bleichmittel behandelt.

Der pH-Wert des Deinktstoffes vor der Bleichmittelzugabe lag bei 8,0. Um die Bleichwirkung der Formamidinsäure zu steigern, wurde der pH-Wert mit 0,1 N NaOH auf 9,0 angehoben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt

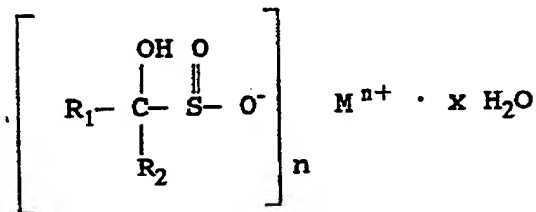
Tabelle 5

Bleichmittel	% atro*	pH-Wert am Ende der Bleiche	Weißgrad- gewinn in Punkten
FAS	0,35	7,8	12,1
Hydrosulfit	0,9	7,4	7,9
Na-hydroxymethan- sulfinat	0,9	7,9	3,2
Hydrosulfit/ Na-hydroxymethan- sulfinat	0,6/0,3	7,5	12,3

\* Es sind jeweils die Dosiermengen angegeben, bei denen der maximale Weißgradgewinn erzielt wurde.

## Patentansprüche

1. Bleichmittel, gekennzeichnet durch ein Gemisch aus:
  - (a) mindestens einem Dithionitsalz;
  - (b) mindestens einem wasserlöslichen Metallsalz einer Hydroxyalkansulfinsäure und/oder einem Kondensationsprodukt dieses Metallsalzes mit Ammoniak, oder einem Gemisch davon; und gegebenenfalls
  - (c) Formamidinsulfinsäure und/oder einem wasserlöslichen Metallsalz davon.
2. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Metallsalz der Hydroxyalkansulfinsäure ein Sulfinat der Formel



ist, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen;

x für eine Zahl von 0 bis 6 steht; und

n für 1 oder 2 steht; und

M für ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom steht.

3. Bleichmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß einer der Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für Methyl oder Phenyl und der andere Rest für ein Wasserstoffatom steht; oder beide Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für ein Wasserstoffatom stehen.

4. Bleichmittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß M für ein Alkalimetallatom, vorzugsweise für Natrium oder Kalium, und n für 1 steht.

5. Bleichmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkansulfinsäuresalz Natriumhydroxymethansulfinat, Natriumhydroxyethansulfinat, Kaliumhydroxymethansulfinat, Kaliumhydroxyethansulfinat, Natrium-1-hydroxy-1-phenyl-methansulfinat, Kalium-1-hydroxy-1-phenyl-methansulfinat oder ein Ammoniak-Kondensationsprodukt von Natriumhydroxymethansulfinat ist.

6. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß jede der drei Komponenten (a), (b) und (c) in einem Anteil von jeweils 5 bis 90%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, oder jede der Komponenten (a) und (b) in einem Anteil von jeweils 2 bis 98%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist.

7. Bleichmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponenten (a), (b) und (c) in einem Gewichtsverhältnis von (1 bis 4) : 1 : (0 bis 4) enthält.

8. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0,1—1,5 Gew.-% eines Entstaubungsmittels enthält.

9. Bleichmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Entstaubungsmittel ein biologisch abbaubares Esteröl und ein biologisch abbaubares quaternäres Amin umfaßt.

10. Bleichmittel nach Anspruch 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pulvermischung der drei Reduktionsmittelkomponenten oder als Kombination der drei Komponenten in unabhängig voneinander dosierbarer Form vorliegt.

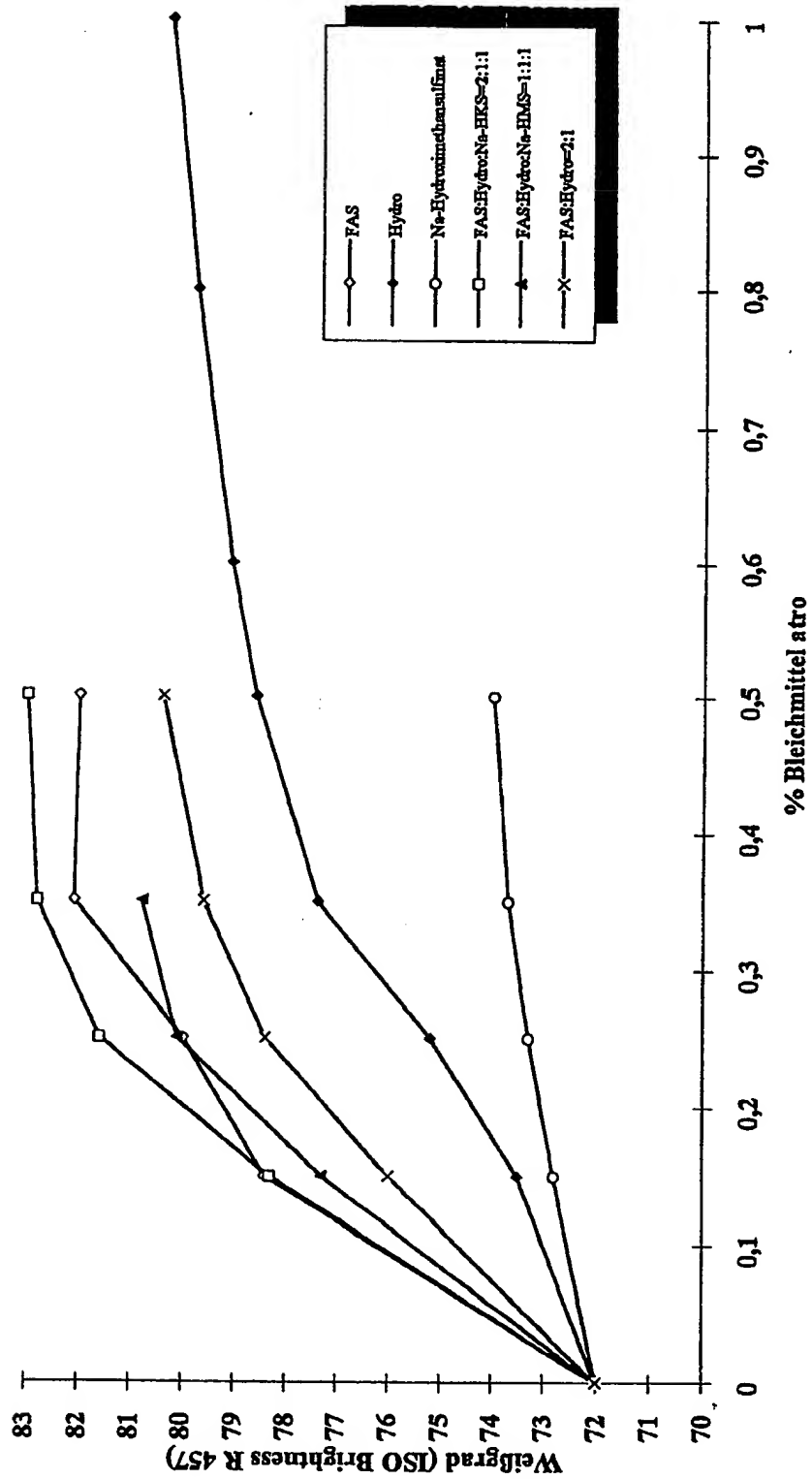
11. Verfahren zum Bleichen von Sekundärfaserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man einer wäßrigen Altpapier-Pulpe, bezogen auf das Trockengewicht des Faserstoffs, 0,05 bis 2,5 Gew.-% eines Bleichmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zusetzt und unter geeigneten Bedingungen einwirken läßt, bis ein ausreichender Weißgrad erreicht ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffdicke der Pulpe 2 bis 20 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 70°C, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Pulpe vor Bleichmittelzugabe bei 7,5 bis 11 und nach der Bleiche bei 6 bis 8 liegt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



FIGUR 1